

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-97164

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 21/3205識別記号  
7514-4M

F I

H 01 L 21/ 88

技術表示箇所  
M

## 審査請求 未請求 請求項の数7(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-243350

(22)出願日 平成4年(1992)9月11日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 豊田 吉彦

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 佐藤 一直

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 深田 哲生

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 守

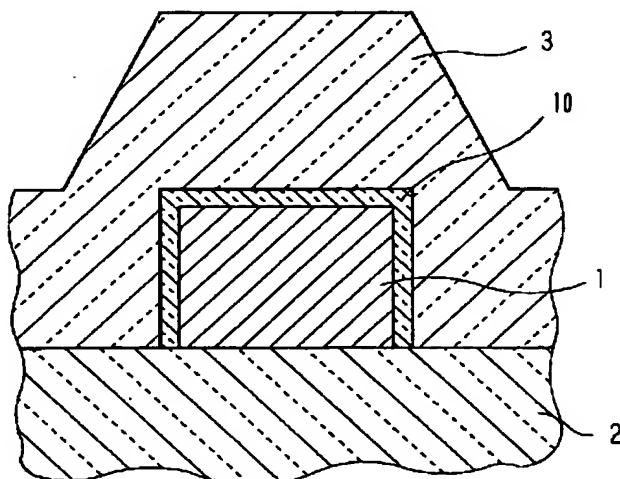
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】集積回路の配線及びその構造

## (57)【要約】

【目的】 A1より比抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命が長く、機械特性に優れたCuを用い、かつこのCuの酸化を抑制して、長寿命の集積回路の配線及びその構造を得る。

【構成】 Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きなエネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料を配線基材1に用いる。また、配線基材1がCuの酸化物と添加された元素の酸化物の混合物による被覆層10で被覆された構造を有する。また、被覆層はCuよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素の酸化物、窒化物、Cuよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する金属などで構成することもできる。



1 : CuにA1を1at%添加した材料による配線基材  
10 : A1の酸化膜とCuの酸化膜の混合物による被覆層

(2)

特開平6-97164

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加して配線基材としたことを特徴とする集積回路の配線。

【請求項2】 Cuに添加された元素の濃度を、各々A<sub>1</sub>の場合1at%以下、Siの場合0.5at%以下、Beの場合2at%以下、Crの場合2at%以下、Mgの場合2at%以下、Snの場合0.5at%以下、Znの場合4at%以下、Ceの場合2at%以下としたことを特徴とする請求項第1項記載の集積回路の配線。

【請求項3】 Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加して配線基材とし、Cuの酸化物と上記添加された元素の酸化物との混合物で上記配線基材が被覆された構造を有することを特徴とする集積回路の配線構造。

【請求項4】 Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素の酸化物またはこの酸化物のうちの2種類以上の混合物で被覆する被覆層を備えたことを特徴とする集積回路の配線。

【請求項5】 Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を窒化物で被覆する被覆層を備えたことを特徴とする集積回路の配線。

【請求項6】 Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きい金属で被覆する被覆層を備えたことを特徴とする集積回路の配線。

【請求項7】 Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材をAu、Pt、Pd、及びPhのうちの少なくとも1種類以上の金属で被覆する被覆層を備えたことを特徴とする集積回路の配線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、集積回路を形成する配線及びその構造に関するものである。

## 【0002】

2

【従来の技術】 図5は、例えば第52回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第718頁に記載された従来の集積回路の配線を示す断面図である。図において、2は配線の下地でSiO<sub>2</sub>である。3はプラズマCVD法により形成した層間絶縁膜で、材料としてSiO<sub>2</sub>を用いている。7は配線基材でA<sub>1</sub>にCuを0.5%、Siを1%添加したものである。8は反射防止膜でTiW、9はバリアメタルでTiWが用いられている。

【0003】 次に動作について説明する。集積回路は多数のトランジスタまたは容量で構成されている。これらのトランジスタとトランジスタの間、またはトランジスタと容量の間で電気信号をやりとりすることにより、集積回路において論理動作や記憶が可能となる。集積回路の配線は、このようなトランジスタとトランジスタの間、またはトランジスタと容量の間を電気的に結合するものである。配線を伝送される電気信号の速度は、その配線の抵抗と配線につながっている容量（主に浮遊容量）に依存する。また、配線が断線していると電気信号が伝送されず、集積回路は所定の動作を行わない。

【0004】 配線の断線の要因として、エレクトロマイグレーション、ストレスマイグレーションなどが挙げられる。エレクトロマイグレーションとは、配線中に大電流を流し続けると、電子により配線を構成する金属原子が動かされ、欠損が生じて断線に至るという現象である。また、ストレスマイグレーションとは、配線に加わる応力により配線を構成する金属原子が移動し、欠損が生じて断線に至るという現象である。

【0005】 一方、集積回路の集積化が進むにつれ、集積回路の配線の断面積は減少する。この結果、配線抵抗の増加による電気信号の伝送遅延、電流密度の増加によるエレクトロマイグレーション寿命の低下、断面積の減少によるストレスマイグレーション寿命の低下が引き起こされる。現在の集積回路では配線基材7として上記のようなA<sub>1</sub>合金を用いており、集積回路の配線の断面積の減少によるこれらの問題点が極めて顕著になる。このため、A<sub>1</sub>より比抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命が長く、機械特性に優れたCuが集積回路の配線基材に用いられつつある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、従来の集積回路の配線基材はA<sub>1</sub>合金を用いており、配線の断面積の減少に伴い配線抵抗の増加、エレクトロマイグレーション寿命、ストレスマイグレーション寿命の低下が顕著となる。また、A<sub>1</sub>合金に替わる材料としてCuを用いた場合、上記のような問題点は解決できるが、Cuは極めて酸化され易い。このために、レジスト灰化時やSiO<sub>2</sub>膜形成時に配線が酸化され、抵抗が上昇したり、エレクトロマイグレーション寿命やストレスマイグレーション寿命が短くなる等の問題点があった。

【0007】 この発明は上記のような問題点を解消する

(3)

3

ためになされたもので、安定で長寿命の集積回路の配線及びその構造を得ることを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係る集積回路の配線は、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加して配線基材としたものである。

【0009】また、請求項2の発明に係る集積回路の配線は、請求項1の発明に加え、Cuに添加された元素の濃度を、各々A1の場合1at%以下、Siの場合0.5at%以下、Beの場合2at%以下、Crの場合2at%以下、Mgの場合2at%以下、Snの場合0.5at%以下、Znの場合4at%以下、Ceの場合2at%以下としたものである。

【0010】また、請求項3の発明に係る集積回路の配線構造は、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加して配線基材とし、Cuの酸化物と添加された元素の酸化物との混合物で配線基材が被覆された構造を有するものである。

【0011】また、請求項4の発明に係る集積回路の配線は、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素の酸化物またはこの酸化物のうちの2種類以上の混合物で被覆する被覆層を備えたものである。

【0012】また、請求項5の発明に係る集積回路の配線は、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を窒化物で被覆する被覆層を備えたものである。

【0013】また、請求項6の発明に係る集積回路の配線は、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きい金属で被覆する被覆層を備えたものである。

【0014】また、請求項7の発明に係る集積回路の配線は、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材をAu、Pt、Pd、及びPhのうちの少なくとも1種類以上の金属で被覆する被覆層を備えたものである。

特開平6-97164

4

## 【0015】

【作用】上記のように構成された集積回路の配線では、A1より比抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命が長く、機械特性に優れたCuを用い、かつこのCuの酸化を抑制しているので、安定で長寿命の集積回路の配線が得られる。

## 【0016】

【実施例】実施例1、図1はこの発明の実施例1による集積回路の要部を示す断面図である。図において、1は配線基材で、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加したものである。ここで酸化物標準生成自由エネルギーとは、その元素の酸化物が生成される時に、放出されるエネルギーをいう。この実施例では、Cuに例えばA1を1at%添加した物を用いる。10は配線基材1の酸化された表面であり、A1の酸化膜とCuの酸化膜の混合物で構成されている。膜厚は例えば500nmであり、配線幅は1μmである。2は配線の下地でSiO<sub>2</sub>である。20はプラズマCVD法により形成した層間絶縁膜で、材料としてSiO<sub>2</sub>を用いている。

【0017】上記のように、CuはA1より比抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命が長く、機械特性に優れている。ところが、配線基材としてCuを用いた場合、酸化膜形成時に配線基材が酸化されるため、酸化膜形成前に比べ配線抵抗が約20%上昇する。これに対しこの実施例では配線基材1としてCuにA1を1at%添加したものを使っている。これによると、配線抵抗は酸化膜形成前に対し変化せず、酸化が抑えられていることがわかる。表1に層間絶縁膜を形成する前の配線抵抗(初期抵抗値)に対し、大気中300°Cで加熱した時の配線抵抗の変化を示す。Cuを配線基材に用いた場合、30分後に絶縁体となる。これに対しこの実施例のものは抵抗の変化は初期の5%上昇しただけである。

【0018】この実施例では、CuにA1の元素を添加することにより、酸化膜形成時にCuの表面にCuの酸化物とA1の酸化物の混合物による被覆層10が形成される。この混合物中の添加物とCuの濃度比は、配線基材1の濃度比より高くなり、酸化が内部に進行するのを抑制する。このため比抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命が長く、機械特性に優れ、長寿命の集積回路の配線及びその構造が得られる。

## 【0019】

## 【表1】

加熱時間(分)	初期抵抗値に対する比	
	Cu	CuにAl 1 at%添加
0	1	1
2	1.03	
5	1.51	1.02
10	3.06	
20	31.7	1.04
30	$\infty$	1.05

【0020】上記実施例1では、CuにAlを添加して

生成物	添加元素	酸化物標準生成自由エネルギー(cal/g·molO <sub>2</sub> )	
		500°C	1000°C
2BeO	Be	—	225,000
MgO	Mg	—	220,000
2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	—	201,000
ZrO <sub>2</sub>	Zr	225,000	201,000
CeO <sub>2</sub>	Ce	206,000	180,000
TiO <sub>2</sub>	Ti	203,000	170,000
SiO <sub>2</sub>	Si	173,000	153,000
2/3Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	150,000	128,000
SnO <sub>2</sub>	Sn	100,000	75,000
2/5Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta	81,000	71,000
2Cu <sub>2</sub> O	Cu	53,000	36,000

【0022】なお、Cuに添加された材料の濃度は各々Alの場合1at%以下、Siの場合0.5at%以下、Beの場合2at%以下、Crの場合2at%以下、Mgの場合2at%以下、Snの場合0.5at%以下、Znの場合4at%以下、Ceの場合2at%以下であることが望ましい。これは、添加する量が多すぎると比抵抗が上がってしまい、配線抵抗が上昇するためである。この抵抗上昇は配線基材1の膜厚を増すことで小さくできるが、この場合、配線による凹凸が激しくなり、好ましくない。従来使用しているAl配線の比抵抗は3μΩcmであり、比抵抗が3μΩcm程度以上になると、集積回路の配線として問題が生じる。図2にCu中の添加物濃度と比抵抗の関係を示す。このグラフは横軸に添加物組成の濃度(%)、縦軸に比抵抗(μΩcm)をとり、Al、Be、Mg、Si、Sn、Zn、Ceの各元素の関係を表わしているものである。

【0023】実施例2、図3はこの発明の実施例2による集積回路の要部を示す断面図である。図において、2

配線基材1を構成しているが、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成すればよい。表2に酸化生成物、各酸化生成物の添加元素、500度Cと1000度Cの酸化物標準生成自由エネルギー(cal/g·molO<sub>2</sub>)を示す。例えば、添加する材料はSi、Be、Cr、Mg、Sn、Zn及びCe等の希土類元素のいずれか1種類であっても良く、また上記元素を数種類Cuに添加しても、上記実施例と同様の効果を奏する。

【0021】

【表2】

は配線の下地でSiO<sub>2</sub>である。3はプラズマCVD法により形成した層間絶縁膜で、材料としてSiO<sub>2</sub>を用いている。膜厚は50nmである。4は配線基材で、材料としてCuを用いている。膜厚は500nmであり、配線幅は1μmである。5はCrによる被覆層で、配線基材4を被覆するように形成されている。これはCVD法やスパッタ法で形成できる。Crの被覆層5がない場合、酸化膜形成時に配線材料が酸化されるため、酸化膜形成前に比べ配線抵抗が約20%上昇する。この実施例では、配線抵抗は酸化膜形成前に対し変化せず、酸化が抑えられていることがわかる。表3に層間絶縁膜を形成する前の配線抵抗(初期抵抗)に対し、大気中300°C加熱した時の抵抗変化を示す。Crの被覆がない場合、30分後に配線は絶縁体となる。これに対しこの実施例では抵抗はほとんど変化しない。

【0024】この実施例では、金属で配線基材4であるCuを被覆することにより、酸化膜形成時に酸化が内部に進行するのを抑制していると考えらる。このため、比

抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命が長く、機械特性に優れ、長寿命の集積回路の配線及びその構造が得られる。

【0025】

【表3】

加熱時間(分)	初期抵抗値に対する比	
	Cu	Cr被覆層
0	1	1
2	1.03	
5	1.51	1
10	3.06	0.99
20	31.7	0.99
30	∞	0.99

【0026】なお、上記実施例ではCuをCrで被覆した場合を示したが、Al, Ti, Ta, Au, Pt, Pd, Ph等の金属で被覆しても良いし、 $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ 等の酸化物や、CeO等の希土類の酸化物、TiN, WN, SiN, BN, AlN等の窒化物で被覆しても良い。この被覆層5を形成するものは、安定で緻密なものが良い。また、金属で構成する場合には、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きい酸化物標準生成自由エネルギーを有する金属、または酸化しない貴金属類がよい。さらに、酸化物で構成する場合には、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな標準生成自由エネルギーを有する元素の酸化物が良い。また、配線基材4がCuに他の元素を添加したものでも良い。実施例2の場合には被覆する材料が金属であり、下地2に接触する被覆層5をエッチングによって取り除いているが、被覆する材料が絶縁体の場合、下地2に接触する被覆層5をエッチングせずに残すこともできる。

【0027】実施例3、図4はこの発明の実施例3による集積回路の要部を示す断面図である。この実施例では、被覆する材料が絶縁体であり、下地2に接触する被覆層をエッチングせずに残した例を示している。図において、1は配線基材で、材料としてCuを用いている。膜厚は500nmであり、配線幅は1μmである。2は配線の下地でSiO<sub>2</sub>である。3はプラズマCVD法により形成した層間絶縁膜で、材料としてSiO<sub>2</sub>を用いている。6はAlの酸化物Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による被覆層で、配線材料であるCuを被覆するように形成されている。膜厚は50nmである。

【0028】この実施例においても、被覆層6によって酸化が内部に進行するのが抑制され、抵抗が低く、エレクトロマイグレーション寿命、ストレスマイグレーション寿命の長いCu配線が得られ、歩留まり及び信頼性を向上させることができる。

【0029】なお、被覆層6を窒化物で構成した場合、例えばTiN, WNなどは導電性のものであり、金属と同様、被覆層と下地2に接触する部分の被覆層を取り除かなければならないが、SiN, BN, AlNなどは絶縁物であるので、実施例3のものと同様、取り除く必要はない。

【0030】

【発明の効果】以上のように、請求項1の発明によれば、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加して配線基材としたことにより、安定で長寿命の集積回路の配線を得ることができる効果がある。

【0031】また、請求項2の発明によれば、Cuに添加された元素の濃度を、各々Alの場合1at%以下、Siの場合0.5at%以下、Beの場合2at%以下、Crの場合2at%以下、Mgの場合2at%以下、Snの場合0.5at%以下、Znの場合4at%以下、Ceの場合2at%以下としたことにより、安定で長寿命の集積回路の配線を得ることができる効果がある。

【0032】また、請求項3の発明によれば、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加して配線基材とし、Cuの酸化物と添加された元素の酸化物との混合物で配線基材が被覆された構造を有することにより、安定で長寿命の集積回路の配線構造を得ることができる効果がある。

【0033】また、請求項4の発明によれば、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素の酸化物またはこの酸化物のうちの2種類以上の混合物で被覆する被覆層を備えたことにより、安定で長寿命の集積回路の配線を得ることができる効果がある。

【0034】また、請求項5の発明によれば、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を窒化物で被覆する被覆層を備えたことにより、安定で長寿命の集積回路の配線を得ることができる効果がある。

【0035】また、請求項6の発明によれば、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材を、Cuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きい金属

(6)

特開平6-97164

9

で被覆する被覆層を備えたことにより、安定で長寿命の集積回路の配線を得ることができる効果がある。

【0036】また、請求項7の発明によれば、Cu、またはCuの酸化物標準生成自由エネルギーよりも大きな酸化物標準生成自由エネルギーを有する元素のうちの少なくとも1種類以上の元素をCuに添加した材料で構成する配線基材、及びこの配線基材をAu、Pt、Pd、及びPhのうちの少なくとも1種類以上の金属で被覆する被覆層を備えたことにより、安定で長寿命の集積回路の配線を得ることができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1による集積回路の要部を示す断面図である。

【図2】この発明に係るCu中の添加物濃度と比抵抗の

10  
関係を示すグラフである。

【図3】この発明の実施例2による集積回路の要部を示す断面図である。

【図4】この発明の実施例3による集積回路の要部を示す断面図である。

【図5】従来の集積回路の配線を示す断面図である。

【符号の説明】

1 CuにAlを1at%添加した材料による配線基材

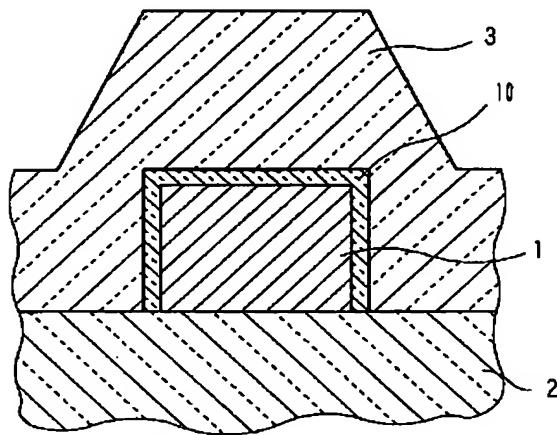
4 Cuによる配線基材

5 Crによる被覆層

6 Al酸化物による被覆層

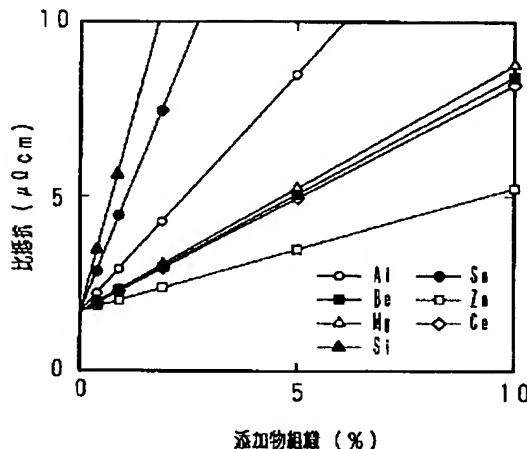
10 Alの酸化膜とCuの酸化膜の混合物による被覆層

【図1】

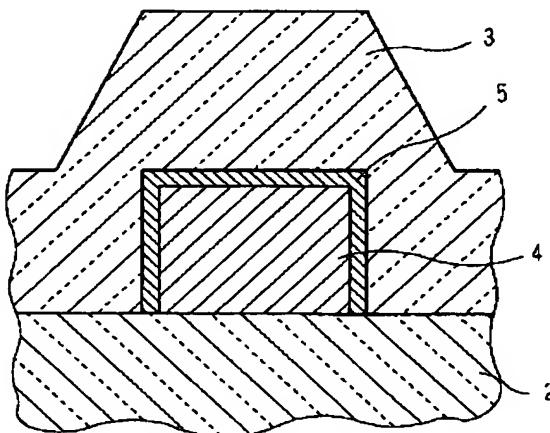


1: CuにAlを1at%添加した材料による配線基材  
10: Alの酸化膜とCuの酸化膜の混合物による被覆層

【図2】

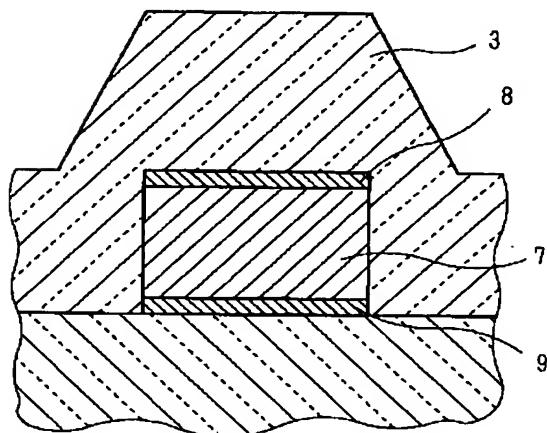


【図3】

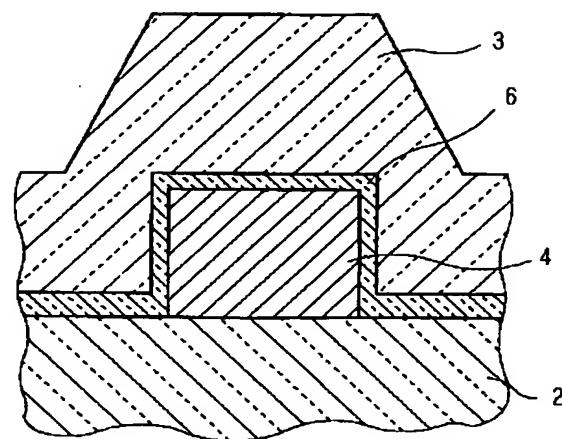


4: Cuによる配線基材  
5: Crによる被覆層

【図5】



【図4】



6 : A I酸化物による被覆層

---

フロントページの続き

(72) 発明者 長谷川 万希子  
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
株式会社材料デバイス研究所内